

PF 53680

Multistage oligomerization of 2-8C olefins uses a nickel-containing catalyst distributed over the zones to make maximum use of its activity

BE

Patent number: DE19922038
Publication date: 2000-11-16
Inventor: BROX WOLFGANG (DE); SCHULZ RALF (DE);
WALTER MARC (DE); NEUMANN HANS-PETER (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C07C2/08
- european: C07C2/10; C07C2/08
Application number: DE19991022038 19990512
Priority number(s): DE19991022038 19990512

Also published as:

WO0069795 (A1)

EP1177160 (A1)

Abstract of DE19922038

Oligomerization of 2-8C olefins in a sequence of \backslash - 2 reaction zones is such that the volume of Ni-containing catalyst in each zone is set so that the difference between the temperature rises experienced by the feed in two zones is no more than 20 deg C. Oligomerization of 2-8C olefins comprises passing an olefin-containing hydrocarbon stream through a sequence of \backslash - 2 adiabatically-operated reaction zones over a heterogeneous Ni-containing catalyst so that the stream experiences a temperature increase ΔT_{react} in each zone and such that the stream enters the first zone at T_{in} and, prior to entering each subsequent zone, is cooled to $T_{in} \pm 20$ deg C. The relative catalyst volume in each zone is such that the difference in ΔT_{react} between two zones is at most 20 deg C. An Independent claim is also included for a process comprising: (i) passing the olefin-containing hydrocarbon stream over a first zone over a heterogeneous Ni-containing catalyst; (ii) separating off the oligomers formed and dividing the hydrocarbon stream into two sub-streams (Ia) and (Ib); (iii) recycling sub-stream (Ia) to the first zone and passing (Ib) to a second zone containing the catalyst; (iv) separating off the oligomers from the product of the second zone and dividing the stream into sub-streams (IIa) and (IIb); and (v) recycling (IIa) to the second zone and taking (IIb) out of the process, the ratios (Ia)/(Ib) and (IIa)/(IIb) being such that the oligomer concentration in the reaction mixture does not exceed 30 wt.% in any zone.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 22 038 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
C 07 C 2/08

21 Aktenzeichen: 199 22 038.7
22 Anmeldetag: 12. 5. 1999
43 Offenlegungstag: 16. 11. 2000

DE 199 22 038 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
74 Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

72 Erfinder:
Schulz, Ralf, Dr., 67346 Speyer, DE; Walter, Marc,
Dr., 67227 Frankenthal, DE; Neumann, Hans-Peter,
Dr., 67067 Ludwigshafen, DE; Brox, Wolfgang, Dr.,
69118 Heidelberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Oligomerisierung von C₂- bis C₈-Olefinen

57 Verfahren zur Oligomerisierung von C₂-C₈-Olefinen, bei dem ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nacheinander in n aufeinanderfolgenden adiabatisch betriebenen Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit $n \geq 2$, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Temperaturerhöhung ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone auf eine Temperatur gekühlt wird, die T_{ein} um jeweils bis zu 20°C über- oder unterschreiten kann, und wobei die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen so bemessen sind, dass beim Vergleich zweier Reaktionszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20°C beträgt.

DE 199 22 038 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von C_2 - bis C_8 -Olefinen in mehreren aufeinanderfolgenden Reaktionszonen.

Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen (Fluidized Catalyst Cracking) als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Es ist bekannt, die C_4 -Fraktion, d. h. ein im Wesentlichen aus Butenen und Butanen bestehendes Gemisch, gegebenenfalls nach Abtrennung des iso-Butens, zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere von Octenen und Dodecenen, zu verwenden. Sowohl die Octene als auch die Dodecene können nach der Hydroformylierung und anschließender Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z. B. zur Herstellung von Weichmachern oder Tensiden verwendet werden.

Die Oligomerisierung wird großtechnisch entweder unter homogener oder heterogener Katalyse durchgeführt. Das homogen katalysierte Verfahren weist den Nachteil auf, dass der Katalysator vom Reaktionsgemisch getrennt werden muß. Dieser Abtrennungsschritt verursacht Abfallströme, die aufwendig aufgearbeitet werden müssen. Außerdem läßt sich der homogene Katalysator nicht regenerieren.

Die beschriebenen Nachteile bestehen bei der heterogen katalysierten Olefinoligomerisierung nicht. Die wichtigsten industriell ausgeübten heterogen katalysierten Olefinoligomerisierungsverfahren sind z. B. in A. Chauvel und G. Lefebvre, *Petrochemical Process*, Edition Technip (1989), S. 183–187 und F. Asinger, *Die petrochemische Industrie*, Akademie-Verlag (1971), S. 278–299 angegeben.

Die Oligomerisierungsreaktion am heterogenen Katalysator verläuft exotherm. Aufgrund der niedrigeren Investitionskosten ist man bestrebt, die Olefinoligomerisierung in adiabatisch betriebenen Reaktoren durchzuführen. Unter adiabatischer Reaktionsführung wird im Unterschied zur isothermen Reaktionsführung, bei der die bei einer exothermen Umsetzung entstehende Reaktionswärme durch Kühlung mittels Kühl- oder Thermostatiervorrichtungen abgeführt und so die Temperatur im Reaktor konstant, d. h. isotherm, gehalten wird, eine Betriebsweise verstanden, bei der die in einer exothermen Reaktion freiwerdende Wärmemenge nahezu ausschließlich von der Reaktionsmischung im Reaktor aufgenommen und keine Kühlung durch Kühlvorrichtungen angewandt wird. Bei der adiabatischen Fahrweise erfolgt der Abtransport sowohl der gebildeten Reaktionsprodukte als auch der Reaktionswärme durch den durch die Reaktionszone geleiteten Strom des Reaktionsgemisches. Die Temperatur des Kohlenwasserstoffstroms steigt daher entlang des Reaktors mit fortlaufendem Reaktionsfortschritt an. Die Temperaturdifferenz zwischen Austritts- und Eintrittstemperatur des Reaktionsgemisches wird bisweilen als Temperaturtönung bezeichnet.

Eine Möglichkeit der Verfahrenssteuerung besteht in der Regelung der Eintrittstemperatur des Kohlenwasserstoffgemisches. Aus Gründen der Energieersparnis ist eine Temperatur des eintretenden Kohlenwasserstoffgemisches bevorzugt, die möglichst nahe bei Umgebungstemperatur liegt. Andererseits muss die Eintrittstemperatur ausreichend hoch sein, um die gewünschte Katalysatoraktivität und Reaktionsgeschwindigkeit und somit den angestrebten Umsatz zu gewährleisten. Weiter ist die mit zunehmender Betriebsdauer nachlassende Katalysatoraktivität zu berücksichtigen. Üblicherweise wird beim Nachlassen der Katalysatoraktivität die Eintrittstemperatur höher gewählt, um eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen und damit die mit der Zeit abnehmende Katalysatoraktivität zu kompensieren. Die Eintrittstemperatur kann allerdings nicht beliebig erhöht

werden. Die maximale Temperatur, die das Kohlenwasserstoffgemisch beim Passieren der Reaktionszone erreichen darf, ist nach oben durch Sicherheitsaspekte und praktische Erwägungen, wie den Maximaldruck, für den die verwendete Anlage ausgelegt ist, begrenzt. Ist die Katalysatoraktivität soweit zurückgegangen, dass das Kohlenwasserstoffgemisch beim Austritt aus der Reaktionszone notwendigerweise diese maximale Temperatur hat, so ist der Katalysator erschöpft und muss durch neuen Katalysator ersetzt werden. Die maximale Eintrittstemperatur ist also durch die maximal zulässige Reaktoraustrittstemperatur abzüglich der über den Reaktor auftretenden Temperaturtönung festgelegt.

Die ältere Anmeldung DE-197 50 531.7 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Octenen und Dodecenen durch Oligomerisierung von Buten-1 und/oder Buten-2 und Butan enthaltenden Kohlenwasserstoffströmen über einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, wobei man solche Mengen des von dem Reaktionsgemisch abgetrennten Butans und nicht umgesetzten Butens in die Oligomerisierungsreaktion zurückführt, dass die maximale Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktions-Kohlenwasserstoff-Gemisch, nicht übersteigt.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, einen adiabatisch betriebenen Festbettreaktor in mehrere Reaktionszonen zu unterteilen, wobei das Reaktionsgemisch zwischen den einzelnen Reaktionszonen durch indirekten Wärmetausch oder durch Kaltgaseinmischung gekühlt wird, vgl. z. B. M. Baerns (Hrsg.) *Chem. Reaktionstechnik*, Thieme-Verlag, 1987, S. 249.

Die ältere Anmeldung DE 199 15 357.4 beschreibt ein Verfahren zur Oligomerisierung von C_2 - C_8 -Olefinen an einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, wobei der Katalysator vor dem Inkontaktbringen mit dem Einsatzkohlenwasserstoffgemisch vorbehandelt wird, indem er mit einem demgegenüber olefinärmeren Kohlenwasserstoffgemisch in Kontakt gebracht wird. Es ist ausgeführt, dass die Betriebsphase in einer Reaktorkaskade aus zwei oder mehreren Oligomerisierungsreaktoren durchgeführt werden kann, wobei das teilumgesetzte Reaktionsgemisch nach Verlassen des einen Reaktors und vor Eintritt in den nachfolgenden Reaktor der Kaskade gekühlt wird.

Aus der US 4,942,021 geht ein kontinuierliches mehrstufiges Verfahren zur Veredelung eines niedere Olefine enthaltenden Zulaufs hervor, wobei der Zulauf in einem ersten Reaktor über einen sauren Zeolith-Katalysator geleitet wird; der Austrag aus dem ersten Reaktor durch Einspritzen von Wasser gekühlt wird; das Gemisch von Reaktorausstrag und Wasser in einen zweiten Reaktor über einen metallhaltigen Zeolith-Katalysator geleitet wird.

Die US 5,019,357 offenbart ein zweistufiges katalytisches System zur Umwandlung eines Niederolefinzulaufs in schwerere flüssige Kohlenwasserstoffe.

Die in den einzelnen Reaktionszonen auftretende Temperaturtönung ist geringer als in einem einheitlichen Reaktor gleichen Katalysatorvolumens. Der Temperaturbereich, über den die Eintrittstemperatur variiert werden kann, um die nachlassende Katalysatoraktivität zu kompensieren, ist daher bei dieser Anordnung höher. Der Katalysator kann somit über einen längeren Zeitraum verwendet werden, was einen Kostenvorteil darstellt.

Es ist festgestellt worden, dass bei Verwendung Nickel enthaltender Oligomerisierungskatalysatoren bei gleichmäßiger Aufteilung des Katalysatorvolumens auf z. B. zwei Reaktionszonen die Temperaturtönung in der ersten Reaktionszone erheblich größer ist als in der zweiten Reaktionszone. Der Temperaturbereich, über den die Eintrittstemperatur variiert werden kann, ist durch die höhere Tem-

peraturtönung in der ersten Reaktionszone begrenzt, da die Maximaltemperatur, die das Kohlenwasserstoffgemisch erreichen darf, dort früher erreicht wird als in der zweiten Reaktionszone. Die obere Temperaturgrenze kann daher in der zweiten Reaktionszone nicht vollständig ausgenutzt werden; der Katalysator in der zweiten Reaktionszone ist noch aktiv, während der Katalysator in der ersten Reaktionszone bereits ausgetauscht werden muss. Die Katalysatoraktivität in der zweiten Reaktionszone kann daher nicht vollständig ausgeschöpft werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das eine möglichst vollständige Nutzung der Katalysatoraktivität erlaubt.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, indem das Katalysatorvolumen so auf die Reaktionszonen verteilt wird, dass die in den einzelnen Reaktionszonen auftretenden Temperaturtönungen möglichst gleich hoch sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren, bei dem ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nacheinander in n aufeinanderfolgenden adiabatisch betriebenen Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit $n \geq 2$, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Temperaturerhöhung ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone auf eine Temperatur gekühlt wird, die T_{ein} um jeweils bis zu 20°C über- oder unterschreiten kann, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen so bemessen sind, dass beim Vergleich zweier Reaktionszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20°C beträgt.

Die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen sind demzufolge so bemessen, dass für alle Paare i, j

$$|\Delta T_{\text{Reakt}}^i - \Delta T_{\text{Reakt}}^j| \leq 20^\circ\text{C}$$

wobei $\Delta T_{\text{Reakt}}^i$ und $\Delta T_{\text{Reakt}}^j$ für die Temperaturerhöhung des Kohlenwasserstoffgemisches in der i-ten beziehungsweise j-ten Reaktionszone stehen, $n \geq 2$ ist, i von 2 bis n und j von 1 bis $i-1$ läuft.

Vorzugsweise ist $|\Delta T_{\text{Reakt}}^i - \Delta T_{\text{Reakt}}^j| \leq 10^\circ\text{C}$, insbesondere $\leq 5^\circ\text{C}$. Mit anderen Worten sollen die relativen Katalysatorvolumina so bemessen sein, dass die in den einzelnen Reaktionszonen auftretenden Wärmetönungen innerhalb eines Temperaturbandes von 20°C , vorzugsweise 10°C , insbesondere 5°C , liegen. Die Anzahl n der Reaktionszonen beträgt vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3.

Um die vorstehende Bedingung zu erfüllen, ist das Katalysatorvolumen der zweiten und – sofern vorhanden – jeder weiteren Reaktionszone größer als das der vorhergehenden und zwar im Allgemeinen um etwa 30 bis 60 Vol.-% größer. Im bevorzugten Fall von zwei Reaktionszonen ($n = 2$) liegt das Verhältnis des Katalysatorvolumens der ersten Reaktionszone zum Katalysatorvolumen der zweiten Reaktionszone vorzugsweise im Bereich von 30 : 70 bis 45 : 55 und beträgt insbesondere etwa 40 : 60. Bei Verwendung von Reaktionszonen mit im Wesentlichen einheitlichem Querschnitt sind entsprechend die zweite und jede weitere Reaktionszone demzufolge länger als die vorhergehende.

Das Kohlenwasserstoffgemisch tritt mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone ein. Aufgrund der exothermen Umsetzung in der Reaktionszone tritt es mit einer höheren Temperatur aus dieser aus. Vor dem Eintritt in eine weitere Reaktionszone wird es auf eine Temperatur innerhalb 20°C , vorzugsweise innerhalb 10°C , insbesondere 5°C , von T_{ein} gekühlt. Das Kühlen des Kohlenwasserstoffgemisches

erfolgt vorzugsweise durch indirekten Wärmetausch, üblicherweise durch geeignete Wärmetauscher oder dergleichen. Es können mit Vorteil mehrere in Reihe geschaltete Wärmetauscher verwendet werden, die bei Bedarf zu- oder abgeschaltet werden können. Das Einspritzen von Kühlmitteln oder frischem, olefinhaltigen Zulauf in das teilmengesetzte Kohlenwasserstoffgemisch ist nicht bevorzugt. Weiterhin ist bevorzugt, dass die Zusammensetzung des teilmengesetzten Kohlenwasserstoffgemisches zwischen den Reaktionszonen nicht verändert wird, d. h. es werden vorzugsweise keine Komponenten abgetrennt oder beigemischt.

In der Regel ist T_{ein} umso höher zu wählen, je länger der Katalysator im Einsatz war, um die mit der Betriebszeit abnehmende Katalysatoraktivität zu kompensieren. T_{ein} kann z. B., insbesondere bei Verwendung eines C_4 -Olefins enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisches, im Bereich von 20 bis 120°C variiert werden. Die maximale Austrittstemperatur ist im Wesentlichen durch Sicherheitsaspekte und in bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, bei denen mit flüssigen Einsatzgemischen gearbeitet wird, dadurch bestimmt, dass das Kohlenwasserstoffgemisch bei dem gewählten Druck noch in flüssiger Phase vorliegt.

Die Reaktionszonen im erfindungsgemäßen Verfahren werden adiabatisch betrieben. Unter adiabatischer Reaktionsführung wird eine Betriebsweise verstanden, bei der bei der Oligomerisierung am heterogenen Katalysator entstehende Wärmemenge praktisch vollständig vom Einsatzgemisch abgeführt wird und keine Kühlung durch Kühl- oder Thermostatvorrichtungen angewandt wird. Es versteht sich, dass ein vernachlässigbar kleiner Teil der bei der exothermen Reaktion freiwerdenden Wärmemenge unvermeidlich auch vom Reaktorkörper aufgenommen und durch Wärmeleitung und -abstrahlung an die Umwelt abgegeben wird. Im technischen Sinne wird deshalb unter einer adiabatischen Reaktionsführung eine Betriebsweise verstanden, bei der, abgesehen von dem durch natürliche Wärmeleitung und -abstrahlung vom Reaktor an die Umgebung abgegebenen Teil der Reaktionswärme, die gesamte Reaktionswärme vom Reaktionsgemisch aufgenommen und mit diesem aus dem Reaktor abgeführt wird.

Die verwendbaren heterogenen Nickel enthaltenden Katalysatoren können unterschiedliche Struktur aufweisen. Es kommen an sich bekannte Katalysatoren in Betracht, wie sie in C.T. O'Connor et al., Catalysis Today, Bd. 6 (1990), S. 336–338 beschrieben sind. Insbesondere werden trägergebundene Nickelkatalysatoren eingesetzt. Die Trägermaterialien können z. B. Kieselsäure, Tonerde, Aluminosilicate, Aluminosilicate mit Schichtstrukturen und Zeolithe, wie Mordenit, Faujasit, Zeolith X, Zeolith-Y und ZSM-5, Zirkoniumoxid, das mit Säuren behandelt ist, oder sulfatiertes Titandioxid sein. Besonders geeignet sind Fällungskatalysatoren, die durch Mischen wässriger Lösungen von Nickelsalzen und Silicaten, z. B. Natriumsilicat mit Nickelnitrat, und gegebenenfalls Aluminiumsalzen, wie Aluminiumnitrat, und Calcinieren erhältlich sind. Weiterhin sind Katalysatoren verwendbar, die durch Einlagerung von Ni^{2+} -Ionen durch Ionenaustausch in natürliche oder synthetische Schichtsilicate, wie Montmorillonite, erhalten werden. Geeignete Katalysatoren können auch durch Imprägnieren von Kieselsäure, Tonerde oder Aluminosilicaten mit wässrigen Lösungen löslicher Nickelsalze, wie Nickelnitrat, Nickelsulfat oder Nickelchlorid, und anschließende Calcinierung erhalten werden.

Nickeloxid enthaltende Katalysatoren sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die im Wesentlichen aus NiO , SiO_2 , TiO_2 und/oder ZrO_2 sowie gegebenenfalls Al_2O_3 bestehen. Derartige Katalysatoren sind insbesondere bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Verfahren

zur Oligomerisierung von Butenen herangezogen wird. Sie führen zu einer Bevorzugung der Dimerisierung gegenüber der Bildung höherer Oligomere und liefern überwiegend lineare Produkte. Am meisten bevorzugt ist ein Katalysator, der als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid enthält. Ein solcher Katalysator ist durch Fällung der Katalysatormasse bei pH 5 bis 9 durch Zugabe einer Nickelnitrat enthaltenden wässrigen Lösung zu einer Alkaliwasserglaslösung, die Titandioxid und/oder Zirkondioxid enthält, Filtrieren, Trocknen und Tempern bei 350 bis 650°C erhältlich. Zur Herstellung dieser Katalysatoren wird im einzelnen auf die DE-43 39 713 verwiesen. Auf die Offenbarung dieser Druckschrift und den darin zitierten Stand der Technik wird vollinhaltlich Bezug genommen.

Der Katalysator liegt vorzugsweise in stückiger Form, z. B. in Form von Tabletten, z. B. mit einem Durchmesser von 2 bis 6 mm und einer Höhe von 3 bis 5 mm, Ringen mit z. B. 5 bis 7 mm Außendurchmesser, 2 bis 5 mm Höhe und 2 bis 3 mm Lochdurchmesser, oder Strängen unterschiedlicher Länge eines Durchmessers von z. B. 1,5 bis 5 mm, vor. Derartige Formen werden auf an sich bekannte Weise durch Tablettierung oder Extrusion, meist unter Verwendung eines Tablettierungshilfsmittels, wie Graphit oder Stearinsäure, erhalten.

Es ist möglich, in den einzelnen Reaktionszonen unterschiedliche Oligomerisierungskatalysatoren einzusetzen, obgleich die Anwendung des gleichen Katalysators in sämtlichen Reaktionszonen bevorzugt ist.

Bei dem eingesetzten olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch handelt es sich in der Regel um ein im Wesentlichen aus Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch, obgleich auch reine Olefinströme verwendet werden können. Das Gemisch enthält vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere 60 bis 100 Gew.-%, C₂- bis C₈-Olefine, vorzugsweise C₄- bis C₆-Olefine, insbesondere Butene. Bei Einsatz von C₄-Kohlenwasserstoffgemischen werden erfolgreich solche mit einem Olefingehalt von 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-%, verwendet. Die Olefinfraktion kann ein einzelnes Olefin, wie n-Hexen, Propylen, oder ein Gemisch isomerer Olefine, wie isomere Butene, oder ein Gemisch von Olefinen unterschiedlicher Kohlenstoffzahl, wie Gemische von 3-Hexen und 2-Penten, Propylen und Buten oder Propylen und Ethen, umfassen. Die enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe weisen in der Regel die gleiche Kohlenstoffanzahl wie die Olefinfraktion auf. In vielen Fällen ist es im Hinblick auf die Eigenschaften der Oligomerisierungsprodukte bevorzugt, dass im eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf die Olefinfraktion, verzweigte Olefine enthalten sind.

Ein bevorzugtes Gemisch enthält 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, Butene und 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, Butane. Vorzugsweise umfasst die Butenfraktion weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-% iso-Buten (bezogen auf die Butenfraktion). Die Butenfraktion weist im Allgemeinen folgende Zusammensetzung auf (jeweils bezogen auf die Butenfraktion):

1-Buten	1 bis 99 Gew.-%,
cis-2-Buten	1 bis 75 Gew.-%,
trans-2-Buten	1 bis 75 Gew.-%,
iso-Buten	1 bis 5 Gew.-%.

Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das so-

nannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um einen iso-Buten-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einem Steamcracker handelt. Raffinat II weist z. B. folgende Zusammensetzung auf:

i-,n-Butan	30 Gew.-%;
i-Buten	2 Gew.-%
1-Buten	35 Gew.-%,
trans-2-Buten	19 Gew.-%,
cis-2-Buten	14 Gew.-%.

Die großtechnisch zugänglichen Kohlenwasserstoffgemische, die als Einsatzgemische für die Zwecke der vorliegenden Erfindung in Betracht kommen, enthalten oftmals Verbindungen, die als Katalysatorgifte wirken und den Oligomerisierungskatalysator deaktivieren. Hierzu zählen sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ether sowie stickstoffhaltige, schwefelhaltige und halogenhaltige Verbindungen. Die Anwesenheit solcher Katalysatorgifte würde zu einer unerwünschten Verringerung der Katalysatoraktivität führen.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der Erfindung wird das Kohlenwasserstoffgemisch daher vor dem Inkontaktbringen mit dem Katalysator zur Entfernung von Katalysatorgiften über ein Adsorptionsmittel geleitet. Als Adsorptionsmittel sind Molekularsiebe, vorzugsweise mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Å bis 15 Å geeignet. Als Molekularsiebe können kristalline, natürliche Aluminiumsilicate, wie z. B. Schichtgittersilicate, wie auch synthetische Molekularsiebe eingesetzt werden. Weiter sind kommerzielle Molekularsiebe, wie z. B. Typen der Fa. Bayer, Dow, Union Carbide, Laporte oder Mobil, geeignet. Die Molekularsiebe können z. B. Zeolithe vom A-, X- und Y-Typ sein. Ferner sind auch synthetische Molekularsiebe geeignet, die neben Silicium und Aluminium als Hauptbestandteile noch andere Atome als Nebenbestandteile aufweisen. Diese können z. B. durch einen Ionenaustausch mit den austauschbaren Kationen in den Zeolithen eingebaut werden. Beispielsweise sei hier der Austausch mit seltenen Erden, wie z. B. Gallium, Indium oder Lanthan, oder mit Nickel, Cobalt, Kupfer, Zink oder Silber, aufgeführt. Darüber hinaus können auch synthetische Zeolithe, in welchen andere Atome, wie z. B. Bor oder Phosphor, die durch Kopräzipitation in das Gitter miteingebaut worden sind, eingesetzt werden.

Weitere geeignete Adsorptionsmittel sind z. B. Aluminiumoxide, Aluminiumphosphate, Siliciumdioxide, Kieselsäure, Titandioxide, Zirkondioxide, polymere Adsorbentien und Gemische davon. Das Überleiten des Kohlenwasserstoffgemisches über das Adsorptionsmittel erfolgt zweckmäßigerweise in einem Festbett oder einem Wanderbett. Das Kohlenwasserstoffgemisch kann beim Überleiten über das Adsorptionsmittel in gasförmiger oder flüssiger Phase vorliegen, liegt aber vorzugsweise in flüssiger Phase vor.

Die Konzentration an sauerstoffhaltigen, schwefelhaltigen, stickstoffhaltigen und halogenhaltigen Verbindungen im Kohlenwasserstoffgemisch wird vorzugsweise auf weniger als 1 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-ppm, verringert.

Sind Diolefine oder Alkine im Kohlenwasserstoffgemisch vorhanden, werden diese vor der Oligomerisierung vorzugsweise auf weniger als 10 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 5 Gew.-ppm, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-ppm, aus demselben entfernt. Die Entfernung der Diolefine und Alkine kann z. B. durch selektive Hydrierung, z. B. gemäß EP-81041 und DE-15 68 542, erfolgen.

Die Oligomerisierungsreaktion findet vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 280°C, insbesondere von 30 bis

140 W und besonders bevorzugt von 40 bis 130 °C, und bei einem Druck von 10 bis 300 bar, vorzugsweise von 15 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßig so ausgewählt, dass bei der eingestellten Temperatur das Kohlenwasserstoffgemisch flüssig vorliegt.

Bei den Reaktionszonen handelt es sich in der Regel um mit dem Katalysator beschickte zylindrische Reaktoren, die von dem vorzugsweise flüssigen Reaktionsgemisch von oben nach unten oder umgekehrt durchströmt werden. Die Reaktionszonen können auch als Abschnitte in einem einheitlichen Reaktorgehäuse ausgestaltet sein.

Nach dem Verlassen der letzten Reaktionszone werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen getrennt. Die abgetrennten Oligomere können in einem nachfolgenden Fraktionierungsschritt aufgereinigt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung begrenzt man die maximale Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch auf 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 22 Gew.-%, bezogen auf das Reaktions-Kohlenwasserstoffgemisch. In der Regel wird eine untere Grenze von 10 Gew.-% Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch vor dessen Aufarbeitung nicht unterschritten. Durch diese Vorgehensweise kann die Selektivität des erfindungsgemäßen Oligomerisierungsverfahrens bezüglich linearer Oligomere beträchtlich erhöht und die Katalysatordeaktivierung verzögert werden. Die Begrenzung der Oligomerenkonzentration kann durch eine Verringerung der Verweilzeit in der Reaktionszone, d. h. eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden. Hierzu wird mit Vorteil ein Teilstrom des von den gebildeten Oligomeren befreiten, aus der letzten Reaktionszone austretenden Kohlenwasserstoffstroms, der im Wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, in die erste Reaktionszone zurückgeführt. Das Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu frisch zugeführtem Einsatzkohlenwasserstoffstrom beträgt z. B. 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7, besonders bevorzugt 1 bis 4, wobei sich diese Werte auf den stationären Zustand des Reaktionssystems beziehen.

Es hat sich gezeigt, dass bei der bevorzugten Begrenzung des maximalen Oligomerenanteils im Reaktions-Kohlenwasserstoffgemisch auf Werte von weniger als 30 Gew.-% vor allem bei niedriger Konzentration der Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch das zur Erreichung hoher Olefinumsätze, z. B. von 95% und mehr, erforderliche Katalysatorvolumen bisweilen sehr groß wird. Man hat gefunden, dass das Gesamtkatalysatorvolumen deutlich reduziert werden kann, wenn das Oligomerisierungsverfahren in einer zweistufigen Kaskade durchgeführt wird, wobei nach jeder Stufe ein Teil des von den in der jeweiligen Stufe gebildeten Oligomeren befreiten Kohlenwasserstoffstroms vor die jeweilige Stufe zurückgeführt wird.

Daher betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein Verfahren zur Oligomerisierung von C₂-C₈-Olefinen, bei dem

- ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches in einer ersten Reaktionsstufe über einen Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator geleitet wird,
- nach der ersten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomeren abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom I in zwei Teilstrome Ia und Ib aufgeteilt wird,
- der Teilstrom Ia in die erste Reaktionsstufe zurück-

geführt wird und der Teilstrom Ib in einer zweiten Reaktionsstufe über ein Bett eines Nickel enthaltenden heterogenen Katalysators geleitet wird,

- nach der zweiten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom II in zwei Teilstrome IIa und IIb geteilt wird,
- der Teilstrom IIa in die zweite Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der andere Teilstrom IIb aus dem Verfahren ausgeleitet wird,
- wobei die Verhältnisse von Ia/Ib und IIa/IIb so gewählt sind, dass die Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 30 Gew.-% in keiner Reaktionsstufe übersteigt.

Die vorstehenden Ausführungen, insbesondere hinsichtlich des verwendeten Katalysators und Einsatzkohlenwasserstoffgemisches, gelten, soweit vom Kontext nicht anders ersichtlich, auch für diesen Aspekt der Erfindung.

Mit Vorteil umfasst die erste und/oder zweite Reaktionsstufe mehrere aufeinanderfolgende adiabatisch betriebene Reaktionszonen, wie dies weiter oben beschrieben ist.

Vorzugsweise liegt das Verhältnis des Anteils am Gesamtumsatz der ersten Reaktionsstufe zur zweiten Reaktionsstufe im Bereich von 1,5 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 2 : 1 bis 4, 5 : 1.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Figur und das folgende Beispiel näher veranschaulicht.

Fig. 1 zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung. Die Vorrichtung umfasst zwei Reaktionsstufen (100) bzw. (200), die jeweils aus zwei Reaktionszonen bestehen (110; 120) bzw. (210; 220). Zwischen den beiden Reaktionszonen wird das Reaktionsgemisch jeweils in den Wärmetauschern (102) bzw. (202) gekühlt. In den Wärmetauschern (101) bzw. (201) wird das Kohlenwasserstoffgemisch auf die jeweilige Eintrittstemperatur gebracht. Nach dem Verlassen der ersten Reaktionsstufe wird das Reaktionsgemisch über die Leitung (103) zur Destillationskolonne (104) geleitet, wo die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und über die Leitung (105) abgeführt werden. Die unumgesetzten Olefine und gesättigten Kohlenwasserstoffe werden an der Leitung (106) abgenommen und teilweise in die erste Stufe zurückgeführt und teilweise über die Leitung (107) in die zweite Reaktionsstufe geleitet. Das Verhältnis des zurückgeführten Stroms zum in die zweite Stufe geleiteten Strom ist so gewählt, dass am Ausgang des Reaktors (100) eine vorgegebene Konzentration an Oligomeren nicht überschritten wird. Das Reaktionsgemisch der zweiten Stufe wird in der Destillationskolonne (204) in gebildete Oligomere und unumgesetzte Olefine bzw. gesättigte Kohlenwasserstoffe getrennt. Letztere werden über die Leitung (206) teilweise in die zweite Stufe zurückgeführt und teilweise über die Leitung (207) aus dem Verfahren ausgeleitet. Das Verhältnis des zurückgeführten Stroms zum ausgeleiteten Strom ist so gewählt, dass am Ausgang des Reaktors (200) eine vorgegebene Konzentration an Oligomeren nicht überschritten wird.

Beispiel

Mathematische Simulation eines Olefinoligomerisierungsverfahrens

Die Umsetzung eines Einsatzkohlenwasserstoffgemisches der nachstehenden Zusammensetzung an einem Katalysator, der gemäß DE-43 39 713 in Form von Tabletten mit den Abmessungen 5 mm × 5 mm hergestellt worden war

(Zusammensetzung in Gew.-% der Aktivkomponenten: NiO 50 Gew.-%, TiO₂ 12,5 Gew.-%, SiO₂ 33,5 Gew.-%, Al₂O₃ 4 Gew.-%), wurde mittels der Aspen plus-Software (Release 9.3) der Fa. Aspen Tech, Stanford, simuliert. Die Berechnungen beruhen auf einem kinetischen Modell der Umsetzung, das erstellt worden ist, indem eine Vielzahl experimenteller Meßergebnisse mathematisch angepasst wurde.

Es wurde das Katalysatorvolumen berechnet, das bei 1-stufiger Fahrweise bzw. 2-stufiger Fahrweise mit unterschiedlicher Aufteilung des Gesamtumsatzes auf die beiden Stufen (4 : 1 beziehungsweise 2 : 1) zur Erlangung eines Gesamtumsatzes von 95% an Octenen und Dodecenen, bezogen auf den Butengehalt des eingesetzten Gemisches, erforderlich ist. Das Katalysatorvolumen bei 1-stufiger Fahrweise wurde willkürlich gleich 100% gesetzt. Es wurden Rückführströme zugrunde gelegt, die zu einer Maximalkonzentration der in der jeweiligen Reaktionsstufe gebildeten Oligomere im Reaktionsgemisch von 20 Gew.-% führen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Zusammensetzung des Einsatzkohlenwasserstoffgemisches

i-Buten	0 Gew.-%	
i-Butan	4,87 Gew.-%;	25
1-Buten	17,15 Gew.-%,	
cis-2-Buten	16,14 Gew.-%,	
trans-2-Buten	42,37 Gew.-%,	
n-Butan	19,48 Gew.-%;	30

Tabelle

Relative Katalysatorvolumina zur Erreichung eines 95%-igen Umsatzes

1-stufige Fahrweise	100%	
2-stufige Fahrweise 4 : 1	75%	
2-stufige Fahrweise 2 : 1	55%	40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von C₂-C₈-Olefinen, bei dem ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nacheinander in n aufeinanderfolgenden adiabatischen betriebenen Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit $n \geq 2$, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Temperaturerhöhung ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone auf eine Temperatur gekühlt wird, die T_{ein} um jeweils bis zu 20°C über- oder unterschreiten kann, **dadurch gekennzeichnet**, dass die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen so bemessen sind, dass beim Vergleich zweier Reaktionszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20°C beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 10°C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei T_{ein} umso höher zu wählen ist, je länger der Katalysator im Einsatz war.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwei Reaktionszonen verwendet werden und das Verhältnis des Katalysatorvolumens der ersten

Reaktionszone zum Katalysatorvolumen der zweiten Reaktionszone im Bereich von 30 : 70 bis 45 : 55 liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei T_{ein} im Bereich von 20 bis 120°C liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die maximale Konzentration an Oligomeren auf 30 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionskohlenwasserstoffgemisch begrenzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei ein Teilstrom des von den gebildeten Oligomeren befreiten aus der n-ten Reaktionszone austretenden Kohlenwasserstoffstroms in die erste Reaktionszone zurückgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kohlenwasserstoffstrom in flüssiger Phase vorliegt.

9. Verfahren zur Oligomerisierung von C₂-C₈-Olefinen, bei dem

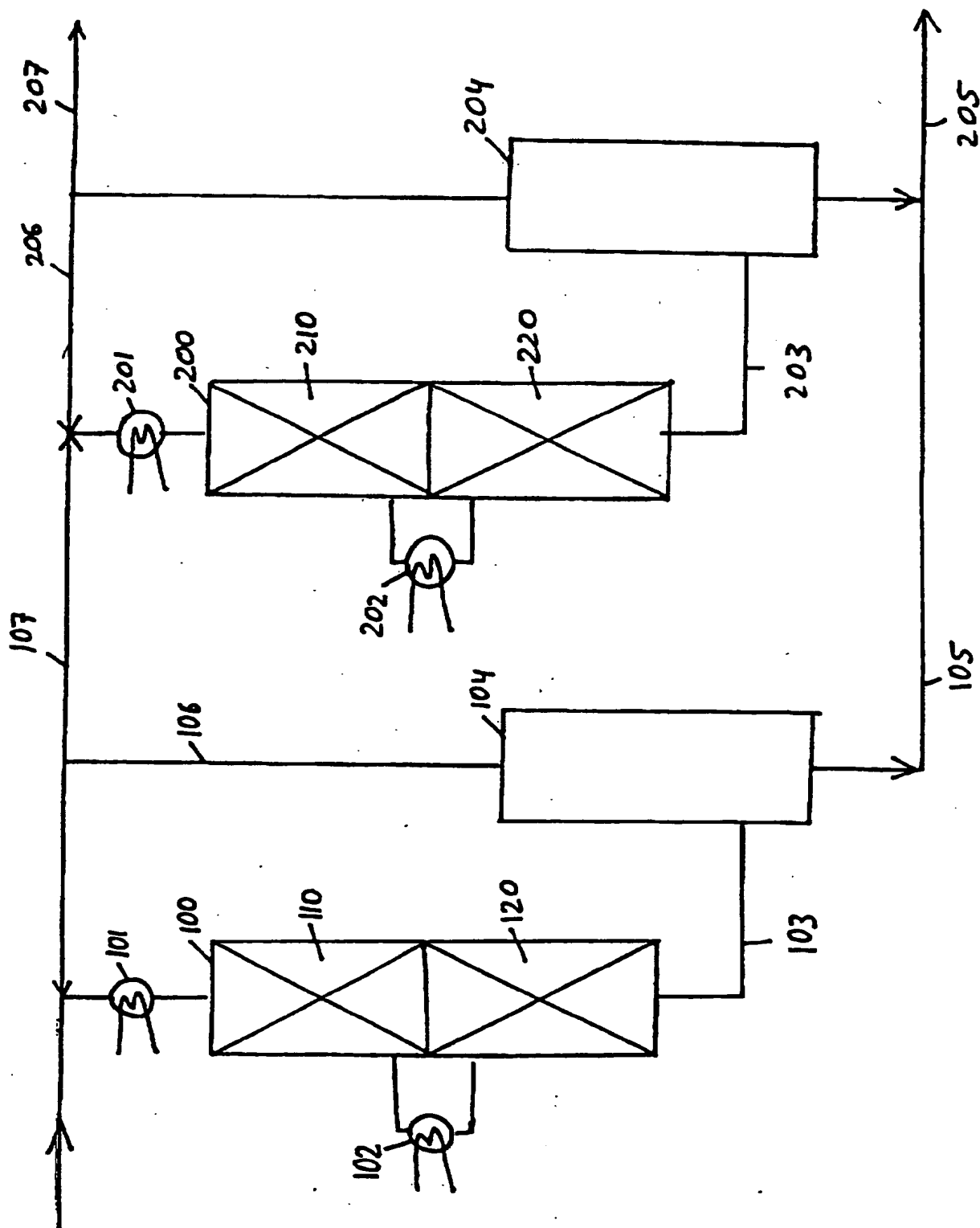
- ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches in einer ersten Reaktionsstufe über einen Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator geleitet wird,
- nach der ersten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomeren abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom I in zwei Teilströme Ia und Ib aufgeteilt wird,
- der Teilstrom Ia in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der Teilstrom Ib in einer zweiten Reaktionsstufe über ein Bett eines Nickel enthaltenden heterogenen Katalysators geleitet wird,
- nach der zweiten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom II in zwei Teilströme IIa und IIb geteilt wird,
- der Teilstrom IIa in die zweite Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der andere Teilstrom IIb aus dem Verfahren ausgeleitet wird,
- wobei die Verhältnisse von Ia/Ib und IIa/IIb so gewählt sind, dass die Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 30 Gew.-% in keiner Reaktionsstufe übersteigt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Anteils am Gesamtumsatz der ersten Reaktionsstufe zur zweiten Reaktionsstufe im Bereich von 1,5 : 1 bis 5 : 1 liegt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Figur 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)